

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249749

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 8 G 77/52
G 0 3 F 7/075

識別記号
NUM
5 1 1

府内整理番号
F I
C 0 8 G 77/52
G 0 3 F 7/075

技術表示箇所
NUM
5 1 1

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-62750

(22)出願日 平成8年(1996)3月19日

(71)出願人 000005223

富士通株式会社
神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 五十嵐 美和

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 渡部 廉二

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

最終頁に続く

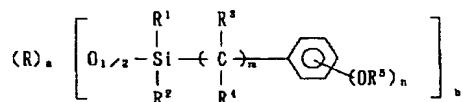
(54)【発明の名称】 アルカリ可溶性シロキサン重合体

(57)【要約】

【課題】 合成や分子量制御が容易であり、かつ、レジスト材料として好適な、高解像性で、高エッチング耐性を有する、アルカリ可溶性のSi含有ポリマを提供する。

【解決手段】 下記一般式で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体。

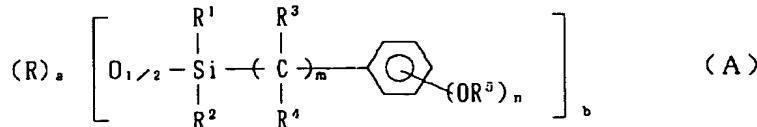
【化1】



〔上式中、Rはシロキサンポリマ残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に-H、-Clまたは一価の有機基を表し、R³はそれぞれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し（ただし、基R³の50%以上が-Hであるものとする）、mは1~3の整数であり、nは1または2であり、aおよびbは1以上の整数である〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体。



〔上式中、Rはシロキサンポリマ残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に-H、-Clまたは一価の有機基を表し、R⁵はそれそれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し（ただし、基R⁵の50%以上が-Hであるものとする）、mは1～3の整数であり、nは1または2であり、aおよびbは1以上の整数である〕

【請求項2】 Rが下記一般式(B)で表される四官能シロキサンポリマの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。



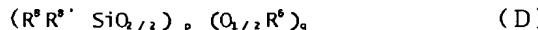
〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

【請求項3】 Rが下記一般式(C)で表される三官能シロキサンポリマの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。

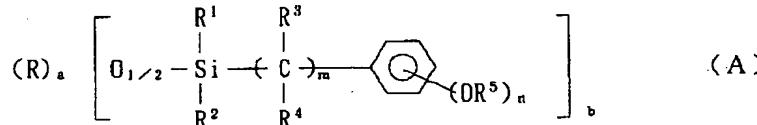


〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、R⁷は一価の有機基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

【請求項4】 Rが下記一般式(D)で表される二官能シロキサンポリマの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。



〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、R⁸およびR⁹は同一であっても相異なっていても



〔上式中、Rはシロキサンポリマ残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に-H、-Clまたは一価の有機基を表し、R⁵はそれそれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し（ただし、基R⁵の50%以上が-Hであるものとする）、mは1～3の整数であり、nは1または2であり、aおよびbは1以上の整数である〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

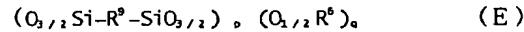
【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ可溶性シロキサン重合体に関する。この重合体は、レジスト材料

* 溶性シロキサン重合体。

【化1】

※よく、それぞれ一価の有機基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

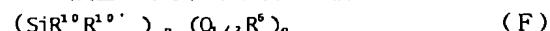
10 【請求項5】 Rが下記一般式(E)で表されるシルアルキレンポリマの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。



〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、R⁷は二価の有機基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

【請求項6】 R⁷がフェニレンである、請求項5記載のシロキサン重合体。

【請求項7】 Rが下記一般式(F)で表されるポリシランの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。



〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、R¹⁰およびR^{10'}は同一であっても相異なっていてもよく、それぞれ一価の有機基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

【請求項8】 Rが下記一般式(G)で表されるポリシランの残基である、請求項1記載のシロキサン重合体。



〔上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、R¹¹は一価の有機基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である〕

【請求項9】 下記一般式(A)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体からなるレジスト。

【化2】

40 として有用である。

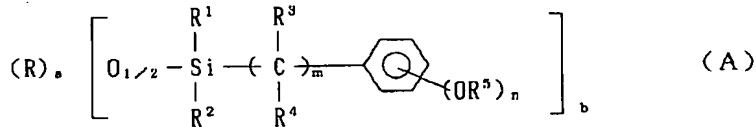
【0002】

【従来の技術】 半導体装置の高集積化に伴い、配線の微細化および多層化が進行している。例えば、64Mbit DRAMでは、配線の最小線幅は0.3μm程度であり、基板表面には1μm以上の段差が生じ、従来の単層レジスト法では微細パターンを高精度で形成することは困難となっている。

【0003】 これらの課題に対し、2層レジスト法等のサーフェイスイメージング技術が提案されている。2層レジスト法は、単層レジスト法に比べて高段差を有する

基板上の微細パターンの形成に有効であると考えられる。2層レジスト法は、有機樹脂を、例えば2μmの膜厚で塗布して下層レジスト層(平坦化層)を形成し、その上に0.1~0.2μm程度の薄膜の上層レジスト層を形成し、露光し、現像して、上層をバターニングする。そして、得られたこの上層パターンをマスクとして下層をエッチングし、高アスペクトのパターンを形成するものである。2層レジスト法では、下層レジスト層により基板段差の影響や基板表面からの反射を防止でき、また上層レジスト層の膜厚が薄いことから、単層レジスト法に比べて解像性を向上できるという利点が得られる。

【0004】これまで、感度、解像性およびエッティング耐性に優れたシリコーン系レジスト材料として、ポリメチルシルセスキオキサン(PMSS)が知られている(特開昭61-108628)。PMSSは、Si含有量が高く、エッティング耐性に富むことから、微細加工に適したレジスト材料である。しかし、有機溶剤を用いる現像によってパターンの膨潤が発現し、またネガ型のためポジ化への応用ができないという問題がある。これに対し、解像性に優れ、*



【0008】[上式中、Rはシロキサンポリマ残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に-Hまたは一価の有機基を表し、R³およびR⁴はそれぞれ独立に-H、-Clまたは一価の有機基を表し、R⁵はそれ自体独立に-Hまたは一価の有機基を表し(ただし、基R⁵の50%以上が-Hであるものとする)、mは1~3の整数であり、nは1または2であり、aおよびbは1以上の整数である]

すなわち、本発明は、アルカリ可溶性の官能基を有するシリル化剤を用いてシリル化したSi含有ポリマにより、上記課題を解決するものである。シリル化は、極めて簡単な方法であり、さまざまなSi含有ポリマへの応用が可能である。このようなシリル化により得られる上記アルカリ可溶性シロキサン重合体をレジストの基材樹脂として用いることにより、エッティング耐性を損なうことなく、高い解像性を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の態様】本発明のアルカリ可溶性シロキサン重合体において、シロキサンポリマ残基Rを与えるポリマとしては、例えば、下記一般式(B)

(SiO_{1/2})_a (O_{1/2}, R⁶)_b (B)

[上式中、R⁶は-Hまたはトリオルガノシリル基を表し、pは1以上の整数であり、qは0または1以上の整数である]で表される四官能シロキサンポリマ、下記一般式(C)

(R' SiO_{1/2})_a (O_{1/2}, R⁶)_b (C)

*かつ、ネガ型およびポジ型の両方への応用が可能なレジスト材料としては、アルカリ可溶性ポリマを基材樹脂として含むアルカリ現像型レジストが挙げられる。しかし、これまで知られているアルカリ可溶性ポリマは、合成が複雑で分子量の制御が困難なものであったり、高解像性と高エッティング耐性とが両立しないものであった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の如き従来技術の問題点を解決し、合成や分子量制御が容易であり、かつ、レジスト材料として好適な、高解像性で、高エッティング耐性を有する、アルカリ可溶性のSi含有ポリマを提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するため、下記一般式(A)で表されるアルカリ可溶性シロキサン重合体を提供する。

【0007】

【化3】

【上式中、R'は一価の有機基を表し、R⁶、pおよびqは前記規定に同一である】で表される三官能シロキサンポリマ、下記一般式(D)

(R⁶ R⁶ SiO_{1/2})_a (O_{1/2}, R⁶)_b (D)

【上式中、R⁶およびR⁶'は同一であっても相異なっていてもよく、それぞれ一価の有機基を表し、R⁶、pおよびqは前記規定に同一である】で表される二官能シロキサンポリマ、下記一般式(E)

(O_{1/2} Si-R⁶-SiO_{1/2})_a (O_{1/2}, R⁶)_b (E)

【上式中、R⁶は二価の有機基を表し、R⁶、pおよびqは前記規定に同一である】で表されるシルアルキレンポリマ、下記一般式(F)

(SiR⁶ R⁶)_a (O_{1/2}, R⁶)_b (F)

【上式中、R⁶およびR⁶'は同一であっても相異なっていてもよく、それぞれ一価の有機基を表し、R⁶、pおよびqは前記規定に同一である】で表されるポリシラン、および下記一般式(G)

(SiHR⁶)_a (O_{1/2}, R⁶)_b (G)

【上式中、R⁶は一価の有機基を表し、R⁶、pおよびqは前記規定に同一である】で表されるポリシランを挙げることができる。

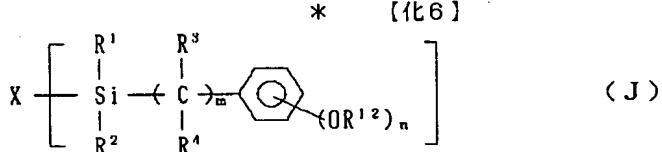
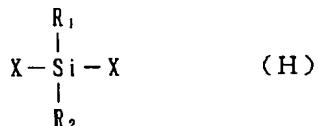
【0010】上記した一価の有機基の例としては、炭素数1~5のアルキル基、ビニル基およびアリル基並びにそれらの置換体を挙げることができる。また、二価の有機基の例としては、アルキレン基およびアリーレン基を挙げることができる。R⁶およびR⁶'は、好ましくは-

CH_3 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ または $-\text{C}_3\text{H}_7$ である。 R^3 および R^4 は、好ましくは $-\text{H}$ である。また、 R^3 はフェニレンであるのが特に好ましい。

【0011】本発明のアルカリ可溶性シロキサン重合体は、下記の方法により得ることができる。すなわち、下記一般式 (H)

【0012】

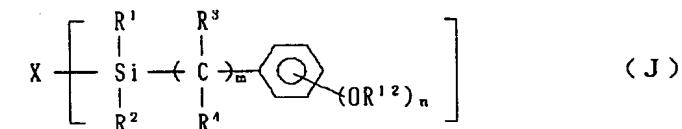
【化4】



10 【0015】で表されるグリニヤール試薬とを反応させ、下記一般式 (J)

【0016】

【化6】



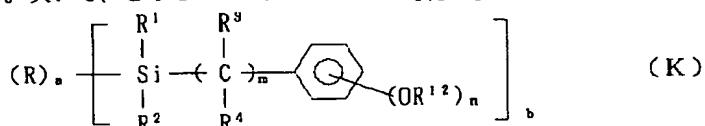
【0017】【上記式 (H)、(I) および (J) において、Xは塩素、臭素等のハロゲンを表し、 R^{12} は一価の有機基を表し、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 m および n は前記規定に同一である】で表されるモノハロゲノジアルキルシランを合成する。次いで、このモノハロゲノジアルキルシランをシリル化する。

※アルキルシランをシリル化剤として用いて式 (A) の R

20 に対応するシロキサンポリマをシリル化することにより、下記一般式 (K)

【0018】

【化7】



【0019】で表されるシロキサン重合体を得、この重合体の $-\text{OR}^{12}$ の50%以上を $-\text{OH}$ に変換することにより、式 (A) のシロキサン重合体を得るのである。

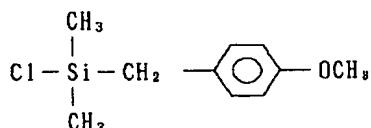
【0020】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1 ジメチルクロロ- p -メトキシベンジルシランの合成

【0021】

【化8】

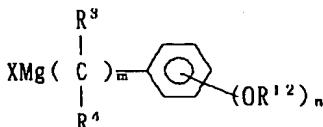


【0022】攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた300mlの四口フラスコに、マグネシウム6.99g (0.3mol)、ジメチルシクロロシラン24.8g (0.192mol) およびテトラヒドロフラン(THF) 60mlを入れた。ヨウ素およびジブロモエタン0.15mlでマグネシウムを活性化した後、混合物を攪拌し、冰浴によりフラスコを-10 50

* 【0013】で表されるジハロゲノジアルキルシランと下記一般式 (I)

【0014】

【化5】



10 【0015】で表されるグリニヤール試薬とを反応させ、下記一般式 (J)

【0016】

【化6】

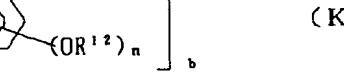


20 【0018】アルキルシランをシリル化剤として用いて式 (A) の R

に対応するシロキサンポリマをシリル化することにより、下記一般式 (K)

【0018】

【化7】



【0019】で表されるシロキサン重合体を得、この重合体の $-\text{OR}^{12}$ の50%以上を $-\text{OH}$ に変換することにより、式 (A) のシロキサン重合体を得るのである。

30 $^{\circ}\text{C}$ に冷却した。滴下ロートから p -メトキシベンジルクロライド14.6g (0.0957mol) とTHF 150ml の混合物を4時間かけて滴下した後、冰浴をはずし、室温で1時間反応させた。過剰のマグネシウムと生成した塩化マグネシウムをセライトを充填した桐山ロートを用い、吸引濾過により除去した。この濾液を濃縮し、溶媒をヘキサンに替えて不溶物を除去し、減圧蒸留して、目的物 10.91g (0.051mol) を得た (収率53%)。

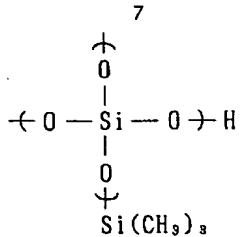
【0023】目的物の沸点は、75~76°C (0.45Torr) であった。

実施例2 シロキサンポリマのシリル化

40 実施例1で合成したジメチルクロロ- p -メトキシベンジルシランをシリル化剤として用い、次の操作により、下記式で示される末端構造を有するシロキサンポリマのシリル化を行った。

【0024】

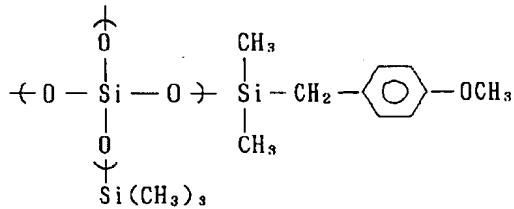
【化9】



【0025】攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた200mlの四口フラスコに、上記のシロキサンポリマ4.5g(重量平均分子量5000)をメチルイソブチルケトン(MIBK)80mlに溶解して攪拌し、油浴により70°Cに加熱した。滴下ロートからジメチルクロロロ-p-メトキシベンジルシラン4.29g(0.02mol)とこれと等モルのビリジンを30分かけて滴下した後、3時間攪拌を続け、反応を行った。フラスコを油浴から外して放冷後、1Lの分液ロートに移し、溶液が中性になるまで水洗し、ビリジン塩酸塩を十分に除去した。メタノールで未反応のモノマや他の不純物を除去し、下記式で示される末端構造を有する、目的のポリマ6.8gを得た。

【0026】

【化10】



*【0027】目的物の分子量は、ポリスチレン換算で約6000であった。

実施例3 フェノール性水酸基への交換

実施例2で合成したシリル化シロキサンポリマの入ったフラスコに、還流管を取り付け、フラスコ内にアセトニトリル30mlを入れて完全に溶解した。このフラスコにトリメチルクロロシランとナトリウムヨードを加え、室温で3時間攪拌した。その後、メタノール20mlを加え、さらに2時間攪拌した。反応の終了後、室温において、減圧下で低沸点物を除去し、THFおよびジエチルエーテルで抽出した。この抽出液を亜硫酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液および食塩水で洗浄し、溶媒を加熱減圧下で除去して、目的物を得た。

【0028】実施例4 溶解性

実施例3で合成したシリル化シロキサンポリマの各溶剤に対する溶解性を調べた。その結果、メタノール、エタノール、THF、シクロヘキサン、エチルセロソルブアセテートおよびジメチルスルホキシドに溶解した。これに対し、ヘキサン、トルエンおよび四塩化炭素には不溶であった。また、レジストのアルカリ現像液であるテトラメチルハイドロオキサイド(TMAH)水溶液にも溶解した。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る新規なアルカリ可溶性シロキサンポリマは、その溶解性からo-キノンジアジド類と組み合わせてアルカリ現像ポジ型レジスト、またはビスアジド類と組み合わせてアルカリ現像ネガ型レジストとして使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 並木 崇久

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 野崎 耕司

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内

(72)発明者 倉光 庸子

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地
富士通株式会社内